Über katalytische Hydrierung organischer Halogenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Hans Engelhard

aus Nürnberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

30:81

Referent: Geheimrat Professor Dr. M. Busch.
Dekan: Professor Dr. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsangabe.

I. Hydrierung von aliphatischen Halogenverbindungen.

1. Benzylhalogenide.
2. Benzalchlorid.
3. Benzotrichlorid.
4. Bromcyclohexan.
5. ω-Chlor- u. ω-Bromacetophenon.
6. o- u. p-Chlorbenzylchlorid.
7. Phenyläthylenbromid.
8. Diphenylbrommethan.
9. Cyclohexylphenylchlormethan.
10. Phenylbromessigsäureäthylester.
11. Monochloressigsäure.

II. Versuche bei aromatisch gebundenem Halogen.

1. Mit p-Chlorbenzaldehyd.
2. „ p-Dijodbenzol.
3. „ 4 Joddiphenyl.

Theoretischer Teil.

Zurzeit kann man mit W. Frankenburger[1]) über die Katalyse folgendes sagen:

Katalytische Vorgänge sind chemische Reaktionen aus mehr oder minder zahlreichen Prozessen zusammengesetzt. Der Katalysator beteiligt sich vorübergehend. Die Teilvorgänge benötigen geringere Aktivierungsenergien als ohne Katalysator. Daher erfolgt eine Geschwindigkeitssteigerung der Reaktionen, außerdem eine bestimmte Labilität der Zwischenglieder der Reaktion. Diese sind stoffliche Zusammenlagerungen. Infolge der spezifischen Affinitätskräfte sind empfindliche Stellen der angelagerten Moleküle bloßgelegt. Durch Wahl bestimmter Katalysatoren kann man verschiedene solche Stellen bloßlegen und somit die Reaktion lenken. Wie sich die einzelnen katalytischen Teilprozesse zur chemischen Natur der Kontaktsubstanzen verhalten, ist unsicher.

Der Einfluß der Oberflächenstruktur auf die Aktivität eines Katalysators ist quantitativer und qualitativer Natur. Größe der Oberflächenausdehnung und Herstellungsbedingungen sind maßgebend. Die heterogene Katalyse spielt sich in der Grenzflächenschicht ab. Infolge der Diffusions-, Adsorptions-, Desorptions-Geschwindigkeiten sind hier die Verhältnisse noch unklar.

Ich wandte mein Interesse der katalytischen Hydrierung organischer, insbesondere aliphatischer Halogenverbindungen zu, nachdem W. Schmidt[2]) bei aromatischen Halogenverbindungen in größerer oder geringerer Menge Diarylderivate bekommen hatte. Ich arbeitete mit 1% palladiniertem Kalziumkarbonat[3]) und benutzte als Was-

1) Walter Frankenburger: Zeitschrift für angewandte Chemie, 41. Jahrg. 1928.

2) Diss. Erlangen, 1927.

3) Darstellung des Katalysators: Staritz, Diss. 1919, Erlangen. Walter Schmidt, Diss. 1927, Erlangen.

serstoffquelle Hydrazinhydrat und molekularen Wasserstoff. Hydrazinhydrat zerfällt unter dem Einfluß des Katalysators in Stickstoff und Wasserstoff neben Ammoniakbildung. Durch Zusatz von alkoholischem Alkali, also durch Zurückdrängung der Dissoziation des Hydrazins, wird der Zerfall in $N_2 + H_2$ wesentlich erhöht, ebenso durch Zusatz von mehr Katalysator. Durch eine längere Reaktionsdauer als 30 Minuten wird eine wesentlich bessere Zersetzung nicht erreicht.

Bei meinen Versuchen mit aliphatisch gebundenem Halogen trat nur bei der Hydrazinmethode Dialkylbildung auf, während molekularer Wasserstoff versagte. Aromatisch gebundenes Halogen ergab innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit molekularem Wasserstoff dieselben Resultate wie Hydrazinhydrat.

Als Alkali verwendete ich stets karbonatfreies Ätzkali. Beimengungen von Karbonat hemmten die Wirkung des Katalysators; sie haften als schmierige Masse am Katalysator.

Verschiedene Wirkung wurde mit der Art der Lösungsmittel erzielt. Die aromatischen Verbindungen liefern in Methanol eine höhere Ausbeute an Diaryl als in Äthylalkohol. Doch kann hier durch Wasserzusatz ebenfalls eine höhere Ausbeute erzielt werden. Bei den aliphatischen Verbindungen war kein wesentlicher Unterschied zu beobachten. Die Versuche wurden in siedendem Lösungsmittel ausgeführt.

Die 3 Halogene zeigten Reaktionsunterschiede. Jod wurde am leichtesten abgespalten. Die Ausbeute an Dialkyl und Diaryl war hier am größten. Chlor gab die schlechtesten Ergebnisse. Brom hielt sich in der Mitte.

Ähnlich berichtet Kelber[4]), daß die Schnelligkeit der Halogenabspaltung bei aromatischen Verbindungen mit dem Atomgewicht steigt.

Durch Versuche über o-, m-, p-substituierte Halogenbenzole glaubte W. Schmidt[5]) annehmen zu können, daß nur p-substituierte Verbindungen zur Diarylbildung befähigt sind, da er bei den o- und m-substituierten nur

4) B 54, 2255.

5) Diss. 1927, Erlangen.

den enthalogenisierten Körper nachweisen konnte. Dies erklärt er im Sinne der Thiele-Wernerschen Theorie.

Die Versuche mit p-Chlorbenzylchlorid erwiesen, daß aliphatisch in der Seitenkette gebundenes Halogen rascher verkettet als im Kern gebundenes. Es bildete sich Dibenzyl.

Ungleiche Komponenten zu vereinigen z. B. Brombenzol und p-Bromtoluol zu p-Phenyltoluol gelang Schmidt nicht.

Bei meinen Versuchen ergab sich folgendes Bild:

Aus Benzylchlorid, Benzylbromid und Benzyljodid erhielt ich 25—40% Dibenzyl, als Nebenprodukt Benzyläthyl- bezw. Benzylmethyläther.

Beim Benzalchlorid bildete sich Stilbendichlorid und als Nebenprodukt Benzalazin. Die Reaktion verlief zugunsten des Stilbendichlorid, wenn ich mit 1 Mol KOH arbeitete und Benzalchlorid aus einem Tropftrichter langsam zufließen ließ. Wandte ich 2 Mol KOH an, so bildete sich ausschließlich Benzalazin, selbst beim Zutropfen der Substanz.

Die Versuche mit Benzotrichlorid lieferten bei gleichbleibenden Bedingungen die besten Ausbeuten an Dialkylen in Methylalkohol. Wandte ich Hydrazinhydrat an, so ging die Halogenabspaltung bis zum α-Tolandichlorid, Wasserstoff aus der Bombe dagegen lieferte Tolantetrachlorid.

1 Mol KOH, berechnet auf Benzotrichlorid, bewährte sich am besten. 2 und 3 Mol KOH und ein Überschuß an KOH lieferte in Bezug auf die Halogenabspaltung qualitativ dieselben Resultate wie 1 KOH. Die Ausbeute an dem betreffenden Stoff sank mit der steigenden Menge KOH.

Aus Bromcyclohexan bildete sich kein Dicyclohexyl. Ich konnte nur unverändertes Bromcyclohexan erhalten.

Die Versuche mit ω-Chloracetophenon und ω-Bromacetophenon lieferten nicht das erwartete Diphenacyl. Es bildete sich beim ω-Chlordiphenacyl ein Gemisch aus α- und β-Chlordiphenacyl. Die Ergebnisse bei ω-Bromacetophenon waren:

Acetophenon, Phenacyläthyl- bezw. Phenacylmethyläther und Benzoylcarbinol.

ω-Bromstyrol lieferte nur unverändertes Ausgangsmaterial, selbst mit 15 gr Katalysator auf 5 gr Substanz. Das Halogen vollständig abzuspalten ist vermutlich nur nach Busch-Staritz[6]) möglich, wo ganz energisch Reduktionsbedingungen angewandt werden.

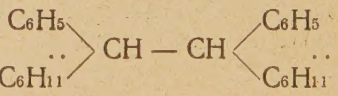
Diphenylbrommethan gab das erwartete Tetraphenyläthan in einer Ausbeute von 25%. Der Rest war Methylbenzhydryläther.

Die mit Triphenylchlormethan angestellten Versuche verliefen ergebnislos. Es entstand der Methyläther des Triphenylkarbinols, der nach Wieland sich aus Methylalkohol und Triphenylchlormethan schon in der Kälte bildet. Daran änderte auch das Zutropfen der Substanz nichts.

Aus dem Phenylbromessigsäureäthylester bildeten sich Spuren von Diphenylbernsteinsäure vom Sm. 182—184°.

Die aus der Monochloressigsäure erwartete Bernsteinsäure trat nicht auf. Bei den aliphatischen Halogenfettsäuren überwog eben die Verseifungstendenz.

Cyclohexylphenylchlormethan lieferte das erwartete Dicyclohexyldiphenyläthan.



als Nebenprodukt vermutlich den Methyläther des Cyclohexylphenylcarbinols, der wegen seiner geringen Menge nicht analysiert werden konnte.

Aus o-Chlorbenzylchlorid war das Halogen, selbst mit mehr Alkali, Hydrazin und Katalysator, nicht vollständig abzuspalten. Ich erhielt immer den Methyl- bezw. Äthyl-2 chlorbenzyläther $C_6H_4Cl\text{-}CH_2OCH_3$. Es ist dies eben mit dem oben angegebenen Befund über o-, m-, p-substituierte Verbindungen zu erklären.

p-Chlorbenzylchlorid zeigte, daß das Halogen in der Seitenkette rascher verkettet. Es bildete sich Dibenzyl

6) Z. f. angew. Chemie 31, 232.

und als Nebenprodukt Äthyl-p-Chlorbenzyläther C_6H_4—$Cl\text{-}CH_2OC_2H_5$.

Der mit p-Chlorbenzaldehyd angestellte Versuch zeigte, daß der erwartete Diphenyldialdehyd nicht auftrat, selbst nicht, wenn das Alkali zutropfte. Ich konnte nur harzige Massen feststellen, die halogenhaltig waren.

p-Dijodbenzol lieferte 4 Joddiphenyl, etwas unverändertes Dijodbenzol, der Rest mußte Benzol sein, das aber wegen der geringen Menge nicht einwandfrei konstatiert werden konnte.

Das bei den Versuchen mit 4 Joddiphenyl theoretisch geforderte p-p-Dixenyl oder Quaterphenyl konnte ich in einer Ausbeute von 41% erhalten. Als Nebenprodukt bildete sich Diphenyl.

Praktischer Teil.

Um eine eintönige wiederholende Beschreibung der Versuche zu vermeiden, ist das, was allen Versuchen gemeinsam ist, vorweggenommen. Die Darstellung des 1% palladinierten Kalziumcarbonats erfolgte nach Staritz, Dissertation Erlangen 1919. Die angewandten Mengen wurden im Kolben zusammengegeben und auf dem Wasserbad erhitzt. Nachdem eine bestimmte Zeit lang erhitzt worden war, wurde heiß vom Katalysator abfiltriert. Es waren nun immer drei Behandlungsrichtungen zu beachten.

Erstens war es wichtig den Katalysator genauestens zu untersuchen. Bei unseren Versuchen wurde ja mit Alkohol als Lösungsmittel gearbeitet. Entstand nun bei der Reaktion ein in Alkohol schwer oder unlöslicher Körper, so war dieser Körper im Katalysator. Es war deshalb notwendig, solche Körper mit dem entsprechenden Lösungsmittel aus dem Katalysator zu extrahieren. Auch bei in Alkohol löslichen Produkten haben wir immer den Katalysator mit Alkohol nachgewaschen.

Zweitens: die vom Katalysator abfiltrierte alkoholische Lösung wurde, wenn nötig, mit HCl neutralisiert, dann auf ungefähr 20 ccm mit dem Widmer-Aufsatz[1]) langsam abdestilliert und nach dem Erkalten auf 100 bis 150 ccm mit Wasser aufgefüllt. Wenn nötig, wurde in eine Kältemischung gestellt. Ein eventuell entstehender Niederschlag wurde abfiltriert und weiter behandelt. Das Alkoholdestillat wurde kontrolliert, ob flüchtige Sachen übergegangen waren oder eine vom Alkohol nicht zu trennende Flüssigkeit mit abdestilliert war.

Drittens: Die nun abfiltrierte Lösung wurde mit Äther extrahiert. Möglicherweise entstandene Öle oder Flüssigkeiten konnten so isoliert werden. Wurde abwei-

1) Helv. chim. III 59 (1924).

chend verfahren, so ist es bei den betreffenden Versuchen angegeben.

Versuch mit Benzylchlorid.

1. Mit molekularen Mengen KOH.

Angewandte Mengen:

3 gr Benzylchlorid, 100 ccm Äthylalkohol, 1 Mol KOH (= 1,33 gr KOH), 4 gr Katalysator, 4,5 gr Hydrazinhydrat.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

In einer Kältemischung schied sich das Dibenzyl als fester Körper ab. Wenn nötig, wurde es aus Äther umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 43% (0,9 gr). Außerdem entstand 1 gr Benzyläthyläther[2]) vom Kp. 185°, der durch Extrahieren mit Äther aus dem Filtrat des Dibenzyls erhalten werden konnte. Um eine genügende Menge davon zu erhalten, mußte der Versuch öfters wiederholt werden.

2. Mit einer 5% KOH-Lösung.

Angewandte Mengen:

3 gr $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$; 4 gr Katalysator; 4,5 gr $NH_2 - NH_2 \cdot H_2O$; 250 ccm 5% äthylalkoholischer Kalilauge (13,2 gr KOH auf 250 ccm).

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Die Ausbeute an reinem Dibenzyl betrug 38% (0,8 gr) und 1 gr Benzyläthyläther vom Kp. 185°.

3. Mit 100 ccm 5% äthylalkoholischer Kalilauge.

Angewandte Mengen:

3 gr $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$; 4 gr Katalysator; 4,5 gr $NH_2 - NH_2 \cdot H_2O$; 100 ccm Äthylalkohol; 5 gr KOH.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,7 gr Dibenzyl (34%); 1,5 gr Benzyläthyläther.

---

2) *J* 1856; 581.

4. Versuch mit K_2CO_3.

Angewandte Mengen:

3 gr C_6H_5-CH_2Cl; 4 gr Katalysator; 4,5 gr NH_2—$NH_2 \cdot H_2O$. 1 Mol K_2CO_3 in 100 ccm Äthylalkohol gelöst durch Zusatz von H_2O.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,15 gr Dibenzyl = 7%.

5. a) Unter Verwendung von gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

6 gr Benzylchlorid, 8 gr 1% Katalysator, 100 ccm Äthylalkohol, 5 gr KOH.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

Behandlung:

Der Alkohol wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert.

Ergebnis:

3 gr halogenfreie Flüssigkeit; der Siedepunkt lag bei 185°. Es war Benzyläthyläther[3]), der beim Erwärmen von Benzylchlorid in Äthylalkohol mit KOH entsteht. (J. 1856, 581).

5. b) Versuch mit Wasserstoff aus der Bombe.

Angewandte Mengen:

3 gr C_6H_5-CH_2Cl, 4 gr Katalysator, 100 ccm Äthylalkohol, 1 Mol KOH (1,33 gr KOH).

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Kein Dibenzyl, nur 2,5 gr Benzyläthyläther vom Kp. 185°.

6. Versuch mit Benzylchlorid.

Angewandte Mengen:

18 gr Benzylchlorid; 7,8 gr KOH (= 1 Mol) in 50 ccm Äthylalkohol gelöst; 5 gr Katalysator; 5 gr Hydrazinhydrat in 25 ccm Äthylalkohol gelöst.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

---

3) J 1856; 581.

Verlauf:

$^1/_4$ des Katalysators und $^1/_4$ KOH-Lösung befanden sich im Kolben. Sobald Siedetemperatur erreicht war, tropften das Benzylchlorid und das Hydrazinhydrat aus 2 Trichtern im Verlaufe von 2 Stunden zu. Katalysator und alkoholische KOH-Lösung wurden alle $^1/_2$ Stunde durch den Kühler zugegeben. Der Alkohol wurde mit dem Widmer-Apparat abgedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen desselben wurde gasförmige HCl eingeleitet.

Ergebnis:

Es wurde ein weißer Niederschlag erhalten, der stickstoffhaltig war. Die Menge betrug 8 gr. Der Sm. lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 198° bis 200°. Es war also das Dichlorhydrat des Dibenzylhydrazins. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde etwas Alkohol festgestellt, außerdem 1 gr Äthylbenzyläther mit Hilfe seines Siedepunktes von 185°.

7. Versuch mit Benzylchlorid.

Angewandte Mengen:

18 gr Benzylchlorid, 9 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 5 gr Katalysator, 7,8 gr KOH (= 1 Mol) in 50 ccm C_2H_5OH.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Verlauf:

Das Benzylchlorid befand sich im Kolben. Die alkoholische Kalilauge und das Hydrazinhydrat tropften aus einem Trichter im Verlaufe einer Stunde zu. Die weitere Behandlung war wie beim vorigen Versuch.

Ergebnis:

Es wurden 8,5 gr Dibenzylhydrazindichlorhydrat vom Sm. 198—200° erhalten. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand fraktioniert. Es wurde noch etwas Alkohol abfraktioniert. Der Rest war 0,1 gr Dibenzyl.

8. Versuch mit Benzylchlorid.

Angewandte Mengen:

18 gr Benzylchlorid, 5 gr Katalysator, 9 gr Hydrazinhydrat, 7,8 gr KOH in 50 ccm Äthylalkohol.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Verlauf:

Alle Komponenten befanden sich im Kolben bis auf Benzylchlorid, das im Verlaufe einer Stunde zutropfte. Weitere Behandlung wie beim vorigen Versuch.

Ergebnis:

8 gr Dichlorhydrat des Dibenzylhydrazins, 0,2 gr Dibenzyl.

9. Versuch in Methylalkohol.

Versuch mit Benzylchlorid.

Mit 1 Mol. KOH.

Angewandte Mengen:

3 gr $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$; 4 gr Katalysator; 4,5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ und 100 ccm (1 Mol. = 1,33 gr KOH) methylalkoholischer Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Die Ausbeute an Dibenzyl betrug 0,45 gr = 21%. 1,7 gr Benzylmethyläther Kp. 169° (unkorr.).

Versuche mit Benzyljodid.

1. Mit 1 Mol. KOH.

Angewandte Mengen:

3 gr frisch dargestelltes Benzyljodid vom Sm. 24°, 4 gr Katalysator, 4,5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 100 ccm Äthylalkohol, 1 Mol. KOH (= 0,77 gr).

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,4 gr Dibenzyl = 33%. 2 gr Benzyläthyläther vom Kp. 185°.

2. Mit 5% KOH Lösung.

Angewandte Mengen:

3 gr Benzyljodid, 250 ccm 5% alkoholischer Kalilauge (= 13,2 gr KOH), 4 gr Katalysator, 4,5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,45 gr Dibenzyl (= 35%). 2,5 gr Benzyläthyläther vom Kp. 185°.

Versuche mit Benzylbromid.

1. Mit 1 Mol. KOH.

Angewandte Mengen:

3 gr $C_6H_5 \cdot CH_2Br$; 4 gr Katalysator; 4,5 gr $NH_2 - NH_2 \cdot H_2O$; 100 ccm Äthylalkohol, 1 Mol. KOH (= 0,98 gr KOH).

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,63 gr Dibenzyl = 40%; 1,5 gr Benzyläthyläther.

Versuche mit Benzotrichlorid.

1. Versuch mit 3 Mol. KOH in Äthylalkohol und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

5 gr Benzotrichlorid, 4 gr Katalysator und 6 gr $NH_2 - NH_2 \cdot H_2O$ 100 ccm Alkohol, in dem 3 Mol KOH (= 4,3 gr) aufgelöst waren, wurden im Kolben gut durchgemischt und auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Der Katalysator wurde mit heißem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol mit dem Widmer-Aufsatz abgedampft, der Rückstand mit Äther ausgezogen, mit gepulvertem KOH getrocknet und der Äther abgedampft. Die verharzte Masse konnte aus keinem Lösungsmittel kristallin erhalten werden.

Da ich vermutete, daß das Alkali störend wirkte, so suchte ich die Wirkung desselben einzuschränken. Ich führte die folgenden Versuche so durch, daß ich die Substanz in 50 ccm Alkohol löste und aus dem Tropftrichter zutropfen ließ, wenn die übrigen Komponenten im Sieden waren und eine kräftige Wasserstoff-Bildung einsetzte. Die Methode hatte gute Erfolge.

2. Versuch mit einer 10% äthylalkoholischen Lösung und mit $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$.

4 gr Katalysator, 6 gr $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$ und 100 ccm 10% alkoholischer Kalilauge wurden zum Sieden auf dem Wasserbad erhitzt. Aus dem Tropftrichter ließ ich 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ in 50 ccm Alkohol gelöst innerhalb $^3/_4$ Stunden zutropfen. Der Alkohol wurde bis auf 30 ccm abgedampft, nach einigen Stunden wurde das ausgeschiedene Öl fest, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat fällte ich mit Wasser. Die festen Körper kristallisierte ich aus Alkohol um. Ich bekam 0,3 gr kristalliner Substanz, die

halogenhaltig war und keinen Stickstoff enthielt. Sie wurde durch Sublimieren nochmals gereinigt. Sm. 143°. Der Körper stimmte mit dem in der Literatur angegebenen α-Tolandichlorid $C_6H_5 \cdot CCl=CCl \cdot C_6H_5$ überein.

Die weiteren Versuche mit $C_6H_5 \cdot CCl_3$ führte ich so durch, daß ich das Halogen stufenweise abspalten wollte. Ich ließ 1 Mol., 2 Mol. und 3 Mol KOH auf $C_6H_5 \cdot CCl_3$ einwirken.

3. Versuch mit 1 Mol. KOH in Äthylalkohol und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ löste ich in 50 ccm Äthylalkohol und ließ sie im Verlaufe einer $^3/_4$ Stunde zutropfen. Damit begann ich, als die Mischung aus 4 gr Katalysator, 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ und 100 ccm Alkohol, der 1,4 gr KOH (= 1 Mol) gelöst enthielt, bereits im Sieden war. Im übrigen verfuhr ich wie beim vorhergehenden Versuch. Der Körper war gelblich gefärbt. Ich kochte ihn mit Tierkohle auf. Das weiße Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert und sublimiert. Seine Eigenschaften ließen es als α-Tolandichlorid vom Sm. 143° erkennen. Ausbeute: 0,7 gr.

Da ein inzwischen durchgeführter Versuch mit einer 10% methylalkoholischen KOH-Lösung eine etwas bessere Ausbeute ergab, führte ich alle folgenden Versuche in Methylalkohol aus.

4. Versuch mit einer 10% Kalilauge in CH_3OH und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

6 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ und 4 gr Katalysator wurden 100 ccm 10% methylalkoholischer Kalilauge zugesetzt und die Mischung zum Sieden erhitzt. Dann ließ ich im Verlaufe einer $^3/_4$ Stunde 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ in 50 ccm CH_3OH zutropfen. Die weitere Behandlung war wie oben geschildert. Den weißen Körper kristallierte ich aus Methylalkohol um und konnte ihn als α-Tolandichlorid vom Sm. 143° identifizieren. Er war halogenhaltig und stickstoffrei. Ausbeute: 0,4 gr.

5. Versuch mit 1 Mol. KOH in CH_3OH und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Die angewandten Mengen waren:

4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 4 gr Katalysator und 100 ccm $CH_3—OH$, in dem 1,4 gr (= 1 Mol.) KOH gelöst waren. 5 gr

$C_6H_5CCl_3$ in 50 ccm CH_3OH tropften dann innerhalb einer $^3/_4$ Stunde zu. Nach den üblichen Operationen wurde aus Alkohol umkristallisiert und sublimiert. Sm. 143°. Der Körper war halogenhaltig und stickstoffrei und war also α-Tolandichlorid. Ausbeute: 1 gr.

6. Versuch mit 2 KOH in CH_3OH und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 4 gr Katalysator und 100 ccm CH_3OH, in dem 2,9 gr (= 2 Mol.) KOH gelöst waren, erhitzte ich auf dem Wasserbad zum Sieden. Als eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung zu erkennen war, ließ ich aus dem Tropftrichter 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ in 50 ccm CH_3OH gelöst im Verlaufe einer $^3/_4$ Stunde zutropfen. Auch hier erhielt ich Tolandichlorid, das ich aus Alkohol umkristallisierte und sublimierte. Der Sm. betrug 149°/150°. Ich konnte 0,6 gr erhalten.

7. Versuch mit 3 KOH in CH_3OH und mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

4,3 gr KOH löste ich in 100 ccm CH_3OH und gab dazu: 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 4 gr Katalysator. Als die Flüssigkeit im Sieden war, ließ ich, wie gewöhnlich, 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ in 50 ccm CH_3OH gelöst während einer $^3/_4$ Stunde zutropfen. Eine vollständige Halogenabspaltung erfolgte nicht. Sie ging nur wie bei den vorhergehenden Versuchen bis zum α-Tolandichlorid, wovon ich 0,4 gr Ausbeute erzielte.

Ich führte nun eine Reihe von Versuchen mit Wasserstoff aus der Bombe durch.

8) Versuch mit 1 KOH in CH_3OH und H_2 aus der Bombe.

In 50 ccm CH_3OH löste ich 1,4 gr KOH (= 1 Mol) und mengte 4 gr Katalysator bei. Ich erhitzte und leitete Wasserstoff aus der Bombe durch. 5 Blasen in der Sekunde passierten die Waschflasche mit H_2SO_4. Der Wasserstoff lief durch Flaschen mit $KMnO_4$ und konz. H_2SO_4. Als der Katalysator sich schwarz gefärbt hatte und die Flüssigkeit im Sieden war, ließ ich 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$, gelöst in 50 ccm CH_3OH, innerhalb einer $^3/_4$ Stunde zutropfen. Der Katalysator wurde abfiltriert, der Alkohol mit dem Widmer-Aufsatz vollständig abgedampft, der Rückstand ausgeäthert und die Lösung mit gepulvertem

KOH getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers kristallierte ein Körper aus, der schwer löslich in Alkohol und leicht löslich in Benzol war. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Alkohol und Sublimieren zeigte der Körper den Sm. 161°. Er war stickstoffrei und halogenhaltig. Er stimmte mit dem in der Literatur angegebenen Tolantetrachlorid $C_6H_5 \cdot CCl_2 - CCl_2 \cdot C_6H_5$ überein. Ausbeute: 0,9 gr.

9. Versuch mit 2 KOH und Wasserstoff aus der Bombe in CH_3OH.

Angewandte Mengen:

4 gr Katalysator, 50 ccm CH_3OH 2.9 gr KOH enthaltend. 5 Blasen H_2 wurden in der Sekunde eingeleitet. Nach der Schwarzfärbung des Katalysators tropften 5 gr $C_6H_5 \cdot CCl_3$ in 50 ccm CH_3OH im Verlaufe einer $^3/_4$ Stunde zu. Die weitere Behandlung war wie beim vorhergehenden Versuch. Beim Abdampfen des Äthers schied sich ein gelblicher Körper aus. Er wurde mit Tierkohle behandelt und wurde aus Weingeist, in dem er schwer löslich war, umkristallisiert und der Sublimation unterworfen. Die langen Nadeln schmolzen bei 161°. Somit war Tolantetrachlorid entstanden. Die Ausbeute betrug 0,7 gr.

10. Versuch mit 3 KOH und Wasserstoff aus der Bombe in CH_3OH.

a) Es wurde wie beim vorhergehenden Versuch verfahren. Nur nahm ich statt 2,9 gr KOH 4,2 gr KOH. Ich bekam auch hier das gelbe Rohprodukt. Mit Tierkohle ausgekocht, wurde es farblos. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sublimierte ich es. Ich erhielt den Körper in langen farblosen Nadeln, die bei 161° schmolzen. Ausbeute an Tolantetrachlorid: 0,3 gr.

b) Ich operierte mit denselben Mengen wie bei a). Aber ich leitete die doppelte Zeit, $1^1/_2$ Stunden lang Wasserstoff ein. Nach der Entfernung des Alkohols wurde der gelbliche Körper dreimal mit heißem Petroläther gewaschen, bis er farblos war, dann aus Weingeist umkristallisiert und sublimiert. Lange Nadeln, Sm. 143°. Die Halogenabspaltung war also diesmal bis α-Tolandichlorid vorgeschritten. Ausbeute: 0,5 gr.

Versuche mit Benzalchlorid.

Zur Halogenbindung benutzte ich zuerst K_2CO_3, da ich befürchtete, daß KOH zu stark verseifend wirke.

1. Versuch mit 10% K_2CO_3 in Alkohol und mit NH_2—$NH_2 \cdot H_2O$.

Zu 100 ccm C_2H_5OH gab ich eine 10% K_2CO_3-Lösung, setzte 3 gr $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, 4 gr Katalysator und 6 gr NH_2—$NH_2 \cdot H_2O$ hinzu und erhitzte $2\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem vollständigen Abdampfen des Alkohols mit dem Widmer-Aufsatz ätherte ich den Rückstand aus, trocknete die Lösung mit gepulvertem KOH und verdampfte den Äther. Ich konnte nur 0,15 gr einer festen, weißen Substanz gewinnen, die halogenhaltig und stickstoffrei war. Sie erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Weingeist und nach dem Sublimieren als Stilbendichlorid $C_6H_5 \cdot CHCl—CHCl\ C_6H_5$ vom Sm. 191° bis 193°.

2. Versuch mit 1 KOH in CH_3OH und $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Da sich das Zutropfen der Substanz bei den Versuchen mit C_6H_5-CCl_3 gut bewährt hatte, auf jeden Fall die ungünstigen, verseifenden Wirkungen des KOH erheblich gemildert wurden, so behielt ich auch beim C_6H_5-C—H—Cl_2 diese Methode bei.

3,5 gr KOH wurden in 50 ccm CH_3OH gelöst, 6 gr Katalysator und 10 gr NH_2—$NH_2 \cdot H_2O$ zugesetzt und die Mischung auf dem Wasserbad erhitzt. 10 gr Benzalchlorid in 50 ccm CH_3OH gelöst ließ ich alle 5 Minuten schußweise zufließen. Beim anfänglichen Zutropfen hatte ich nämlich bemerkt, daß die Tropfen in Dampfform übergingen. Die Reaktionsdauer war $1\frac{1}{2}$ Stunden. Der Alkohol wurde vollständig abgedampft und durch den Rückstand Wasserdampf geblasen. Es gingen innerhalb zweier Stunden nur Spuren von Öl über. Die Hauptmasse blieb im im Kolben. Sie war schmierig. Deshalb behandelte ich sie mit warmem Alkohol, um das Öl zu entfernen. Der Rückstand wurde abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz sublimierte in langen Blättchen. Der Sm. zeigte, daß es Stilbendichlorid war Sm. 191—193°. Ausbeute: 0,9 gr.

3. Versuch mit 2 KOH in CH_3OH und mit NH_2—$NH_2 \cdot H_2O$. Die angewandten Mengen waren:

3,5 gr KOH in 100 ccm CH_3OH, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ 3 gr Katalysator. 5 gr Substanz in 50 ccm CH_3OH tropften im Verlaufe von 1¼ Stunden zu. Der Alkohol wurde vollständig abgedampft. Ich extrahierte mit Äther, trocknete mit gekörntem K_2CO_3 und verjagte den Äther. Der Rückstand blieb ölig. Ich unterwarf ihn der fraktionierten Destillation. Bis 120° ging ungefähr 1 ccm Flüssigkeit über, die stark nach Ammoniak roch. Bei weiterem Erhitzen blieb ein fester Rückstand, der auf dem Tonteller getrocknet von gelber Farbe war. Das Rohprodukt kristallisierte ich zweimal aus Alkohol um. Der Sm. lag bei 91—93°. Der Körper enthielt kein Halogen und war stickstoffhaltig. Mit verdünnter H_2SO_4 erwärmt, entwickelte sich ein starker Geruch nach Benzaldehyd. Es war also Benzalazin. Ausbeute: 0,6 gr.

Versuche mit Bromcyclohexan.

a) Es tropfte Bromcyclohexan zu.

Angewandte Mengen:

5 gr Katalysator, 5 gr Hydrazinhydrat, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge befanden sich im Kolben und wurden zum Sieden erhitzt. 10 gr Bromcyclohexan tropften im Verlaufe 1 Stunde zu. Ich erhitzte noch ½ Stunde. Nach dem Abdestillieren des Alkohols mit dem Widmer-Aufsatz wurde der Rückstand mit ¾ Ltr. Wasser versetzt und ausgeäthert. Der Äther wurde mit gepulvertem KOH getrocknet und verdampft. Bei diesem Abdestillieren, das in einem kleinen Widmer-Apparat vorgenommen wurde, zeigte sich, daß unverändertes Bromcyclohexan vorhanden war, das mit Hilfe der Beilsteinprobe und seines Siedepunktes identifiziert wurde. War dieses wegfraktioniert, so ging ein nicht zu trennendes Gemenge aus Äther und anderen Flüssigkeiten zwischen 30° und 45° über.

b) Teilweises Zusetzen des Katalysators, Erhöhung der Reaktionsdauer.

Angewandte Mengen:

5 gr Katalysator, 5 gr Hydrazinhydrat, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge und 10 gr Bromcyclohexan

wurden im Kolben erhitzt. Nach 3 Stunden wurden 2 gr Katalysator zugesetzt und nochmals 2 Stunden erhitzt.

Ergebnis:

Die weitere Behandlung erfolgte wie beim vorigen Versuch. Auch hier wurde beim Fraktionieren im Widmer-Apparat unverändertes Bromcyclohexan konstatiert, ebenso ging wieder ein nicht zu trennendes Gemisch von Äther und anderen Flüssigkeiten zwischen 40—45° über.

c) Mit mehr Hydrazin und mehr Alkali in Äthylalkohol.

Angewandte Mengen:

5 gr Katalysator, 10 gr Hydrazinhydrat, 100 ccm 10% äthylalkoholischer Kalilauge und 10 gr Bromcyclohexan wurden 1 Stunde im Kolben erhitzt.

Ergebnis:

Die ätherische Lösung war halogenfrei. Sie ließ sich wieder nicht trennen.

Es war also bei allen Versuchen das erwartete Dicyclohexyl nicht gebildet worden.

Versuche mit ω-Bromacetophenon.

1. ω-Bromacetophenon wurde zur siedenden Lösung der anderen Bestandteile zugegeben.

Angewandte Mengen:

10 gr Katalysator, 10 gr Hydrazinhydrat, 2,8 gr KOH in 100 ccm Äthylalkohol wurden erhitzt und 10 gr ω-Bromacetophenon zugegeben.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen mit K_2CO_3 abgedampft. Das feste Rohprodukt enthielt kein Halogen, war aber stickstoffhaltig. Das Produkt zersetzte sich beim Umkristallisieren. Der Rest war ölig. Er wurde der Destillation unterworfen, wo er sich zersetzte.

2. Die Substanz tropfte zu, der Katalysator wurde portionenweise zugegeben und es wurde gasförmiger Wasserstoff verwendet.

Angewandte Mengen:

1,4 gr KOH (= 1 Mol.) in 50 ccm Äthylalkohol, 5 gr Bromacetophenon in Alkohol gelöst tropften im Ver-

laufe von 2 Stunden aus einem Tropftrichter zu. 5 gr Katalysator wurden in 4 Portionen zugegeben.

Reaktionsdauer: 2 Stunden wurde kräftig Wasserstoff aus der Bombe durchgeleitet.

Ergebnis:

Beim Fraktionieren erhielt ich 1,8 gr Acetophenon, zu dessen Charakterisierung das Hydrazon dargestellt wurde und eine rotbraune Flüssigkeit, 2 gr $C_6H_5 \cdot C:O \cdot CH_2—O \cdot C_2H_5$ Phenacyläthyläther[4]), $Kp._{20}$ 130°.

Halogen enthielten die Flüssigkeiten nicht.

3. Methode wie vorstehend, nur mehr Bromacetophenon verwendet und stärkere Alkalikonzentration.

Angewandte Mengen:

2,8 gr KOH (= 1 Mol.) in 50 ccm Äthylalkohol gelöst, 10 gr ω-Bromacetophenon in 50 ccm Äthylalkohol flossen aus einem Tropftrichter zu, 10 gr Katalysator wurden in 2 Portionen zugegeben.

Reaktionsdauer: Gasförmiger Wasserstoff wurde 1¼ Stunden durchgeleitet.

Ergebnis:

Verlauf wie oben. Die ätherische Lösung war halogenfrei. Der Äther wurde verdampft und die restierende Flüssigkeit der Vakuumdestillation unterworfen. Unter einem Druck von 11 mm ging bei 118—120° eine farblose Flüssigkeit über, die im Kühlrohr erstarrte. Der Sm. der Sbstanz lag bei 75°. Sie war Benzoylcarbinol[5]). Ausbeute: 1,5 gr = ca. 25%. Der Rückstand der Destillation war rotbraunes Harz.

4. Alkali tropfte zu. Etwas stärkere Alkalikonzentration wie vorher.

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Bromacetophenon in 50 ccm Äthylalkohol gelöst befanden sich im Kolben. 3,3 gr KOH in 50 ccm Äthylalkohol tropfen innerhalb 1½ Stunden zu. 10 gr Katalysator wurden in 3 Portionen alle ½ Stunde durch den Kühler zugegeben.

---

4) Vgl. B 15; 2498.

5) B 16, 1292.

Reaktionsdauer: Gasförmiger Wasserstoff wurde $1\frac{1}{2}$ Stunden lang kräftig durchgeleitet.

Ergebnis:

Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand mit HCl genau neutralisiert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung war halogenfrei. Der Äther wurde abgedampft und der Rest der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 20 mm Druck ging bei 95° eine gelbliche Flüssigkeit über. Ausbeute: 1 gr. Es wurde das Hydrazon dargestellt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol sich als Phenylhydrazon des Acetophenons mit dem Sm. 105° erwies. Der Rückstand im Kolben bei der Vakuumdestillation war rotbraunes Harz. Außerdem 2 gr $C_6H_5-C:O\cdot CH_2-O-C_2H_5$ Phenacyläthyläther.

5. Alkali tropfte zu wie vorher. 10% Alkali mehr verwendet, Methylalkohol statt Äthylalkohol.

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Bromacetophenon in 50 ccm Methylalkohol gelöst befanden sich im Kolben. 3,6 gr KOH in 50 ccm Methylalkohol flossen im Verlaufe von $1\frac{1}{4}$ Stunden zu. 10 gr Katalysator wurden alle $\frac{1}{2}$ Stunde in 4 Portionen zugegeben.

Reaktionsdauer: 2 Stunden lang wurde kräftig Wasserstoff durchgeleitet.

Ergebnis:

Weitere Behandlung wie immer. Beim Ausäthern wurde mit überschüssiger HCl versetzt, um die untere Schicht farblos zu machen. Nach dem Abdampfen des Äthers war die Lösung schwach halogenhaltig. Ausbeute an Rohprodukt der Lösung: 7 gr. Bei der Vacuumdestillation ging unter 20 mm Druck bei 95° eine gelbe Flüssigkeit über, die Acetophenon war. Ausbeute: 0,9 gr. Der Rückstand war rotbraunes Harz, außerdem 2 gr $C_6H_5\cdot CO-CH_2-O-CH_3$ Kp.$_{20}$ 110°.

Versuch mit ω-Bromacetophenon bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Bromacetophenon, 10 gr Katalysator, 100 ccm Methylalkohol, 5 gr Kaliumhydroxyd.

Reaktionsdauer: 2½ Stunden.

Ergebnis:

Es entstand kein Bromdiphenacyl, sondern Benzoylmethyläther Kp.$_{21}$ 110°. Ausbeute: 4,5 gr.

Versuche mit ω-Chloracetophenon.

1. Ohne Alkali, 10 gr ω-Chloracetophenon in 50 ccm Methylalkohol zutropfen lassen.

Angewandte Mengen:

50 ccm CH_3OH befanden sich im Kolben. 2½ Stunden lang wurde gasförmiger Wasserstoff im lebhaften Strom durchgeleitet. 10 gr Katalysator wurden in 2 Portionen zugegeben. 10 gr ω-Chloracetophenon in 50 ccm CH_3OH gelöst tropften langsam zu.

Ergebnis:

Nach dem üblichen Verfahren erhielt ich unverändertes ω-Chloracetophenon fast quantitativ zurück.

2. Alkali tropfte zu (1 Mol.).

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Chloracetophenon waren in 50 ccm CH_3OH gelöst im Kolben. Es wurden insgesamt $4 \times 2{,}5$ gr Katalysator, jede Portion nach 20 Minuten, zugegeben. 3,6 gr KOH (= 1 Mol.) in 50 ccm CH_3OH gelöst tropften zu.

Reaktionsdauer: Es wurde 1½ Stunden Wasserstoff durchgeleitet.

Ergebnis:

Es entstand ein Gemenge von α- und β-Chlordiphenacyl[6]), das zufälligerweise den Schmelzpunkt des reinen Diphenacyls Sm. 145° hatte. Die charakteristische Grünfärbung des Diphenacyls mit konzentrierter Schwefelsäure fehlte, außerdem ergab ein Mischschmelzpunkt mit reinem Diphenacyl eine Depression von 15°. Die Halogenprobe war positiv. Größere Mengen dieses Gemisches ließen sich nach der bekannten Methode mit Benzol in α-Chlordiphenacyl Sm. 117° und β-Chlordiphenacyl vom Sm. 155° tren-

6) Vgl. B 32; 531.

nen. Die Ausbeute, hauptsächlich aus dem Katalysator mit Benzol erhalten, betrug 4 gr. Es entstand außerdem Acetophenon (1 ccm) und ein harziger Rückstand wie bei ω-Bromacetophenon.

3. Alkali tropfte zu, etwas stärkere Konzentration (1 Mol. + 10%).

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Chloracetophenon in 50 ccm CH_3OH befanden sich im Kolben. 10 gr Katalysator wurden in 3 Portionen zugegeben. 4 gr KOH (1 Mol. + 10%) in 50 ccm CH_3OH gelöst tropften im Verlaufe von $2\frac{1}{2}$ Stunden zu.

Reaktionsdauer: Es wurde insgesamt 3 Stunden gasförmiger Wasserstoff eingeleitet.

Ergebnis:

Es entstand ein Gemenge von α- und β-Chlordiphenacyl. Ausbeute 4 gr. Bei 70° und 14 mm destillierte 1 ccm einer gelblichen Flüssigkeit über. Es wurde, da ich in ihr Acetophenon vermutete, das Hydrazon dargestellt. Nach dem Umkristallisieren besaß es in der Tat den Sm. 105°, den das Phenylhydrazon des Acetophenons hat. Ausbeute: 0,15 gr. Der Rückstand war das übliche Harz.

4. Alkali und Chloracetophenon tropften zu.

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Chloracetophenon waren in 60 ccm CH_3OH gelöst und tropften zu, ebenso 4 gr KOH in 60 ccm CH_3OH. $3 \times 3{,}3$ gr Katalysator wurden alle $\frac{1}{2}$ Stunde durch den Kühler eingeworfen. Im Kolben befanden sich anfangs 20 ccm CH_3OH.

Reaktionsdauer: 2 Stunden lang wurde Wasserstoff eingeleitet.

Ergebnis:

9 gr Rohausbeute an Flüssigkeit. Bei der Reinigung im Vakuum ergab sich Acetophenon, außerdem 0,5 gr Benzoylcarbinol.

5. Eine 10%ige Alkalilösung tropfte zu. Zimmertemperatur.

Angewandte Mengen:

10 gr ω-Chloracetophenon waren in 70 ccm CH_3OH gelöst im Kolben. 10 gr Katalysator wurden in 4 Portionen alle $^3/_4$ Stunden zugegeben. 5 gr KOH in 50 ccm CH_3OH tropften im Verlaufe von 3 Stunden zu. $3^1/_2$ Stunden lang wurde Wasserstoff eingeleitet. Es wurde im Gegensatz zu den vorigen Versuchen bei Zimmertemperatur gearbeitet.

Ergebnis: Harz und 4 gr eines Gemisches von α- und β-Chlordiphenacyl.

Versuche mit o-Chlorbenzylchlorid.

1. Mit gasförmigem Wasserstoff, Alkali tropfte zu.

Angewandte Mengen:

Es befanden sich 10 gr Substanz in 20 ccm Methylalkohol gelöst im Kolben. 100 ccm methylalkoholische Kalilauge tropften zu. 10 gr 1% Katalysator wurden in 4 Portionen zugegeben. Wasserstoff wurde kräftig durchgeleitet.

Reaktionsdauer: $1^1/_2$ Stunden.

Ergebnis:

Flüssigkeit. Rohprodukt 6 gr.

Zwischen 70° und 90° 1,5 gr } Gemenge aus Alkohol
„ 90° und 100° 0,5 gr } und Hydrazinhydrat.

Der Hauptanteil von 4 gr ging zwischen 203° und 205° über. Er war halogenhaltig. Es war der Methyl-o-chlorbenzyläther entstanden. $C_6H_4Cl \cdot CH_2—O—CH_3$[7]). Kp. 205°.

2. Mit Hydrazinhydrat und Äthylalkohol.

Angewandte Mengen:

5 gr Substanz, 5 gr 1% Katalysator, 100 ccm 10% äthylalkoholische Kalilauge ,5 gr Hydrazin.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Die vom Alkohol befreite Lösung wurde mit Äther aufgenommen, mit gasförmiger HCl das überschüssige Hydrazin entfernt und der Äther verdampft. Ausbeute: 2 gr Flüssigkeit. Der Hauptanteil destillierte bei 205° über. Er war halogenhaltig. Es war der Äthyl-o-chlorbenzyläther[8]).

---

7) Vgl. A 147; 345.
8) Vgl. A 147; 345.

3. Mit mehr Katalysator und mehr Hydrazinhydrat.
Angewandte Mengen:

5 gr Substanz, 9 gr Katalysator, 10 gr $NH_2NH_2H_2O$, 100 ccm 10% methylalkoholische Kalilauge.

Ergebnis:

2 gr Ausbeute an halogenhaltiger Flüssigkeit. Es war Methyl-o-chlorbenzyläther (Kp. 205°).

4. Mit 15 gr Katalysator und gasförmigem Wasserstoff.
Angewandte Mengen:

Im Kolben waren: 5 gr Substanz, 10 gr Katalysator, 70 ccm CH_3OH. Es wurde während des Versuches kräftig Wasserstoff eingeleitet. 5 gr KOH in 30 ccm CH_3OH tropften im Verlaufe 1 Stunde zu. Nach ½ Stunde wurden weitere 5 gr Katalysator zugegeben.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

2,5 gr halogenhaltige Flüssigkeit. Der Hauptanteil ging bei 205° über. Es war der Methyl-o-chlorbenzyläther entstanden.

5. Versuch mit p-Chlorbenzylchlorid.
Angewandte Mengen:

4 gr Chlorbenzylchlorid, 5 gr 1% Katalysator, 13 gr KOH, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 250 ccm Äthylalkohol.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

Ergebnis:

0,4 gr Dibenzyl, 2,5 gr Äthyl-p-chlorbenzyläther. Kp. 215. (A 147; 345).

Versuche mit Phenyläthylenbromid (ω-Bromstyrol).

1. Mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ und CH_3OH.

Angewandte Mengen:

3 gr Substanz, 3 gr Katalysator, 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 100 ccm 1% methylalkoholische Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

2 gr Rohausbeute einer Flüssigkeit. Im Vakuum fraktioniert, unter 20 mm bei 108°, halogenhaltig. Es war

unverändertes Ausgangsmaterial. ω-Bromstyrol siedet unter 20 mm bei 108°.

2. Mit mehr Alkali.

Angewandte Mengen:

1,8 gr Substanz, 3 gr Katalysator, 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,7 gr halogenhaltiges Öl, das sich als unverändertes ω-Bromstyrol erwies.

3. Mit 15 gr Katalysator.

Angewandte Mengen:

5 gr Substanz, 6 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge, 15 gr Katalysator.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

3,5 gr Flüssigkeit, die unverändertes ω-Bromstyrol war, außerdem ein harziger Rückstand.

4. Mit gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

3 gr Substanz, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge, 5 gr 1% Katalysator.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

2 gr halogenhaltige Flüssigkeit, die unverändertes ω-Bromstyrol war.

Für eine vollständige Halogenabspaltung käme also die Methode Busch-Staritz in Anwendung. Vgl. Theoretischen Teil.

Versuche mit Diphenylbrommethan.

1. Mit ungefähr 1 Mol. KOH.

Angewandte Mengen:

1,5 gr KOH in 100 ccm CH_3OH, 5 gr Substanz, 5 gr Katalysator, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,8 gr Tetraphenyläthan = 25%, (s. l. i. Alkohol, l. l. in Benzol, Sm. 209° aus C_6H_6, Nadeln aus Eisessig);

der Rest, eine Flüssigkeit, ging zwischen 240 und 260° über. Menge der Flüssigkeit 2 gr. Die Flüssigkeit wurde nochmals fraktioniert. Ihr Siedepunkt lag bei 266—268° unkorrigiert. Es lag also kein Zweifel mehr vor, daß sie Methylbenzhydryläther[9]) vom Kp. 270° war, um so mehr als ausDiphenylbrommethan mit alkoholischer Kalilauge der entsprechende Äther entsteht.

2. Mit 5% KOH.

Angewandte Mengen:

5 gr Katalysator, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 5 gr Substanz, 100 ccm 5% methylalkoholische Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

0,6 gr Tetraphenyläthan = 18%, 1,5 gr Flüssigkeit, die im Vacuum bei 145° und 11 mm Druck fraktioniert, halogen- und stickstoffrei ist. Sie war der Methylbenzhydryläther[10]) vom Siedepunkt 270°.

Versuch mit Cyclohexylphenylchlormethan.

Darstellung des Cyclohexylphenylchlormethan.

Es wurde das Phenylcyclohexylcarbinol nach B 48, 1220 dargestellt. Der im Vacuum gereinigte Alkohol wurde fest. Sm. 50°. Über 5 gr wurde in einem Kölbchen trokkener Chlorwasserstoff geleitet, bis sich die Masse ganz verflüssigt hatte. Es wurde ausgeäthert und kurze Zeit mit $CaCl_2$ getrocknet. Das so erhaltene Cyclohexylphenylchlormethan wurde durch Vacuumdestillation gereinigt. $Kp._{17}$ 153°, Sm. 29°[11]).

1. Unter Verwendung von Hydrazinhydrat.

Angewandte Mengen:

2 gr Cyclohexylphenylchlormethan, 100 ccm Methylalkohol, 5 gr KOH, 3 gr 1% Katalysator, 3 gr Hydrazinhydrat.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

---

9) Bl [2] 33; 340.

10) Bl [2] 33; 340.

11) Schneidl, Diss. Erlangen, 1927.

Behandlung:

Der Alkohol wurde abgedampft, der Rückstand mit 100 ccm Wasser versetzt und ausgeäthert.

Ergebnis:

Nach dem Verdampfen des Äthers blieb 0,1 gr fester Rückstand. Der Körper war leicht löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Methyl- und Äthyl-Alkohol. Der Sm. lag nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol bei 198—200°. Er kristallisierte aus Weingeist in Nadeln. Er war α-β-Diphenyl-α_1-β_1-Dicyclohexyläthan.

Zum Beweis dafür diente die Elementaranalyse.

Einwage: 0,1247 gr Substanz.

gefunden: 0,4108 gr CO_2; 0,1104 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
90,17% C	89,85% C
9,83% H	9,91% H

Die Hauptmenge dieses Körpers erhielt man, wenn man den trockenen Katalysator mit reichlich Benzol auszog. Die Gesamtausbeute an Diphenyldicyclohexyläthan betrug 0,8 gr. Außerdem bildete sich 0,8 gr Flüssigkeit vom Kp.$_{20}$ 158°. Sie war vermutlich der Methyläther des Cyclohexylphenylcarbinols, der wegen der geringen Menge nicht analysierbar war.

2. Unter Verwendung von gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

5 gr Cyclohexylphenylchlormethan, 100 ccm Methylalkohol, 5 gr Kaliumhydroxyd, 5 gr 1% Katalysator.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

4 gr Flüssigkeit, halogenfrei. Kp.$_{20}$ 156°.

Sie war vermutlich der Methyläther des Cyclohexylphenylcarbinols. Außerdem Spuren von Ausgangsmaterial. Der Katalysator wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Benzols hinterblieb kein fester Rückstand. Es hatte sich also kein Dicyclohexyldiphenyläthan gebildet.

3. Versuch mit 1 Mol KOH.

Angewandte Mengen:

100 ccm CH_3OH; 0,7 gr KOH; 2 gr Cyclohexylphenylchlormethan; 3 gr 1% Katalysator; 3 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

Ergebnis:

0,5 gr Diphenyldicyclohexyläthan vom Sm. 198—200°. 0,7 gr Flüssigkeit, vermutlich der Methyläther des Cyclohexylphenylcarbinols, Kp.$_{20}$ 158°, wegen zu geringer Menge nicht analysierbar.

Versuche mit Phenylbromessigsäureäthylester.

Es wurde ein Präparat verwendet, das unter 15 mm bei 149/150° überging.

1. Mit Hydrazinhydrat.

Angewandte Mengen:

3 gr Substanz, 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 3 gr Katalysator, 100 ccm 5% methylalkoholische Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1 Stunde.

Ergebnis:

Der Alkohol wurde abgedampft, der Rückstand mit HCl versetzt und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliger Rückstand, aus dem die Diphenylbernsteinsäure Sm. 182—184° auskristallisierte. Es wurde das Öl abfiltriert, das halogenhaltig war. Es war Ausgangsmaterial.

2. Mit molekularem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

5 gr Substanz, 5 gr Katalysator, 100 ccm 5% methylalkoholische Kalilauge.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

0,9 gr halogenhaltiges Öl, das Ausgangsmaterial war, außerdem Spuren von Diphenylbernsteinsäure.

Versuch mit Mono-Chloressigsäure.

Angewandte Mengen:

5 gr Monochloressigsäure; 6 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 4 gr 1% Katalysator; 100 ccm CH_3OH; 4 gr KOH.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Die erwartete Bernsteinsäure trat nicht auf[12]). Es bildete sich Glykolsäure; 1,5 gr; Sm. 78°.

Versuch mit p-Chlorbenzaldehyd.

1. Mit gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

5 gr p-Chlorbenzaldehyd waren in alkoholischer Lösung im Kolben. 60 ccm einer 5% äthylalkoholischen Lösung tropften zu. 5 gr Katalysator wurden auf 5 Portionen verteilt zugegeben.

Reaktionsdauer: 2½ Stunden.

Ergebnis:

Verharzungsprodukt. Es war halogenhaltig. Der erwartete Diphenyldialdehyd vom Sm. 145° trat nicht auf.

Versuch mit Triphenylchlormethan.

Angewandte Mengen:

3 gr Katalysator, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot (H_2O)$, 100 ccm 5% methylalkoholischer Kalilauge. 3 gr Substanz in $CH_3—OH$ gelöst tropften zu.

Reaktionsdauer: ½ Stunde.

Ergebnis:

Es entstand quantitativ der Methyläther des Triphenylcarbinols[13]) vom Sm. 85°.

Versuch, Benzol zu hydrieren.

25 ccm 10% methylalkoholische Kalilauge befanden sich im Rundkolben. Im Verlaufe von ¾ Stunden wurde aus dem Tropftrichter I 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$ mit 25 ccm Methylalkohol gemischt und aus dem Tropftrichter II 20 gr Benzol mit 30 ccm Methylalkohol vermengt in die siedende alkoholische KOH zutropfen lassen. Im Zeitabstande von je ¼ Stunde wurden 5 gr Katalysator, immer 1 gr. durch den Kühler eingeworfen. Schließlich wurde noch ¼ Stunde erhitzt. Bei der Alkoholdestillation mit

12) Versucht nach Neuberg H. 31, 574 und Schmitt, Hiepe Fr. 21; 536.

13) B 42; 2176.

dem Widmer-Aufsatz ging zuerst eine Flüssigkeit zwischen 58° und 62°, über, dann erst folgte der Methylalkohol. Von ersterer wurden nach dem Trocknen mit K_2CO_3 und zweimaliger Fraktion mit dem Widmer-Aufsatz 2 Verbrennungen ausgeführt, deren Resultate weder für Benzol selbst noch für ein hydriertes oder aufgespaltenes Benzol paßten. Ich versetzte dann die Fraktion von 58—62° mit reichlich H_2O und ich konnte nur reines Benzol mit Hilfe des Siedepunktes finden. Dem Versuch lagen folgende Tatsachen und Gedanken zu Grunde: Wird der Katalysator portionsweise zugesetzt, so ist seine Aktivität erheblich stärker. Diese Aktivität wollte ich durch das Zutropfen des Benzols erhöhen, weil eventuell ein Überschuß von Benzol wie manche andere Kohlenwasserstoffe die Aktivität schwächen konnte. Daß ich das Hydrazinhydrat zutropfen ließ, stützte sich auf die Angabe Tansz-Putnoski in der Literatur (B 52, 1574), der beim Arbeiten mit Palladium und Ameisensäure als Wasserstoffquelle feststellte, daß ein Überschuß von Ameisensäure die Aktivität des Katalysators schwächt.

Versuch, Benzol zu hydrieren.

Angewandte Mengen:

20 gr Benzol, 5 gr Katalysator, 5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$, 25 ccm 2% methylalkoholischer Kalilauge.

Reaktionsdauer: 2½ Stunden.

Versuchsbedingungen und Aufarbeiten wie beim vorigen Versuch.

Ergebnis:

Quantitativ Benzol.

Versuch mit p-Dijodbenzol[14]).

1. Mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Angewandte Mengen:

3 gr p-Dijodbenzol; 150 ccm CH_3OH; 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 7,5 gr KOH; 5 gr 1% Katalysator.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

14) Dargestellt nach A 241; 39.

Behandlung:

Sämtliche Versuche mit p-Dijodbenzol wurden folgendermaßen behandelt:

Der Katalysator wurde vom heißen Alkohol abfiltriert und vom Alkohol durch Trocknen auf dem Wasserbad befreit. Er wurde dann mit 2 × je 100 ccm Benzol extrahiert. Der heiße abfiltrierte Alkohol wurde erkalten lassen und dann auf die Hälfte, ein Viertel usw. abgedampft.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator wurde erhalten:

0,01 gr halogen- und Ca-haltiger Körper, in heißem H_2O unlöslich; Sm. über 360°. Nach fast vollständigem Abdampfen des Alkohols wurde der Rest mit Wasser versetzt und

0,1 gr unverändertes Dijodbenzol.
0,2 gr Joddiphenyl, Sm. 111°, gefällt.

Der Rest war vermutlich Benzol, das wegen der geringen Menge als solches nicht identifiziert werden konnte.

2. Mit gasförmigem Wasserstoff und 5 gr Katalysator.

Angewandte Mengen:

3 gr p-Dijodbenzol; 5 gr 1% Katalysator; 7,5 gr KOH; 150 ccm CH_3OH.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

0,01 halogen- und Ca-haltiger Körper, in heißem H_2O unlöslich; Sm. über 360°. Er wurde aus dem Katalysator extrahiert. Der Alkohol wurde vollständig abgedampft und der Rest mit H_2O versetzt. Es hatten sich 0,2 gr Joddiphenyl gebildet; 0,1 gr p-Dijodbenzol waren unverändert. Der Rest war vermutlich Benzol.

3. Mit gasförmigem Wasserstoff und 3 gr 1% Katalysator.

Angewandte Mengen:

3 gr p-Dijodbenzol; 3 gr 1% Katalysator; 7,5 gr KOH; 150 ccm CH_3OH.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator:
0,01 gr halogen- und Ca-haltiger Körper, unlöslich in heißem Wasser, Sm. über 360°.
Aus dem Alkohol:
0,2 gr Joddiphenyl; 0,1 gr p-Dijodbenzol. Der Rest war vermutlich Benzol.

4. Der Katalysator wurde portionsweise zugegeben:

Angewandte Mengen:

3 gr Substanz; 4 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 150 ccm CH_3OH; 7,5 gr KOH; 3 gr 1% Katalysator; je 1 gr alle ½ Stunde zugegeben.
Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator:
0,01 gr halogen- und Ca-haltiger Körper, in heißem Wasser unlöslich; Sm. über 360°;
Aus dem Alkohol:
0,2 gr unverändertes Ausgangsmaterial.
Der Rest war vermutlich Benzol.

Versuche mit 4 Joddiphenyl[15]).

1. Mit $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$.

Angewandte Mengen:

1 gr Joddiphenyl, 1 gr 1% Katalysator; 2,5 gr KOH; 1,5 gr $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$; 50 ccm CH_3OH.
Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Behandlung bei sämtlichen Versuchen mit Joddiphenyl:

Der heiße Alkohol wurde vom Katalysator abfiltriert. Der Katalysator wurde auf dem Wasserbad getrocknet und mit Anilin nach und nach (insgesamt 100 ccm) ausgekocht. Der Alkohol wurde vorsichtig mit dem Widmer-Aufsatz abgedampft und der Rest mit Wasser versetzt. Das Joddiphenyl war bei allen Versuchen in Lösung gebracht worden.

15) Darstellung: A 174; 210; A 368; 303.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator 0,15 gr p-p Dixenyl (27,5% Ausbeute).

Aus dem Alkohol: 0,1 gr Diphenyl.

2. Mit gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

1 gr Joddiphenyl; 1 gr 1% Katalysator; 2,5 gr KOH; 50 ccm CH_3OH.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator: 0,12 gr p-p Dixenyl.

„ „ Alkohol: 0,35 gr Diphenyl.

3. Mit mehr Katalysator und mehr Hydrazinhydrat.

Angewandte Mengen:

1 gr Joddiphenyl; 3 gr 1% Katalysator; 3 gr NH_2—NH_2-H_2O; 2,5 gr KOH; 50 ccm CH_3OH.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator: 0,22 gr p-p Dixenyl (41%).

„ „ Alkohol: 0,15 gr Diphenyl.

4. Mit 5 gr Katalysator und gasförmigem Wasserstoff.

Angewandte Mengen:

1 gr Joddiphenyl; 2,5 gr KOH; 50 ccm CH_3OH; 5 gr 1% Katalysator.

Reaktionsdauer: 1½ Stunden.

Ergebnis:

Aus dem Katalysator: 0,13 gr p-p Dixenyl, Sm. 317°.

„ „ Alkohol: 0,35 gr Diphenyl.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich bin als Sohn des Zollinspektors Wolfgang Engelhard und seiner Ehefrau Margarete, geb. Weidinger, zu Nürnberg am 5. Februar 1903 geboren. Am 11. April 1922 verließ ich nach neunjährigem Besuch das Alte Gymnasium zu Nürnberg mit dem Reifezeugnis. Ich widmete mich dem Studium der Chemie an der Universität Erlangen im Institut für Angewandte Chemie, wo ich am 26. Oktober 1926 das Verbandszeugnis erhielt. Hierauf begann ich bei Herrn Geheimrat Dr. M. Busch mit meiner Doktorarbeit „Katalytische Hydrierung organischer Halogenverbindungen". Ich besitze die bayrische Staatsangehörigkeit und gehöre der evangelisch-lutherischen Kirche an.